

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА «ELAN-6000»

С.А.Трепачев, В.М.Голик, Т.А.Кисель
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского 2
Уральский электрохимический комбинат

Поступила в редакцию 15 марта 2005 г.

В работе предложены два варианта определения бора в растворах гидролизованного гексафторида урана: прямой анализ урансодержащих растворов и применение электротермического испарителя для ввода проб в плазму ВЧ разряда. Для методики прямого определения бора подобраны оптимальные условия работы масс-спектрометра с ИСП. Проведена оценка пределов обнаружения бора в растворах урана.

Голик Василий Михайлович - заместитель начальника ЦЗЛ УЭХК по контрольно-аналитическим работам, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Кисель Татьяна Ароновна - руководитель группы спектрального анализа ЦЗЛ УЭХК.

Область научных интересов: методы атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Трепачев Сергей Александрович - инженер группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК, аспирант.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ урановых материалов.

Определение содержания бора в урановых материалах остается актуальной задачей при контроле качества продукции, поэтому существует потребность в разработке новых экспрессных, высокочувствительных методик определения бора, поскольку используемые в настоящее время методы фотометрического и спектрального анализа требуют проведения длительных и трудоемких операций пробоподготовки [1].

Новые возможности для анализа урановых материалов появились с развитием техники масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Для определения бора в гексафториде урана (ГФУ) нами предложены два варианта масс-спектрометрического анализа, отличающиеся способом ввода пробы в горелку масс-спектрометра. Первый способ заключается в прямом масс-спектрометрическом определении бора из разбавленных растворов с концентрацией урана 1 г/л. Этот метод прост в исполнении и подходит для экспрессного определения бора в урановых материалах.

Второй вариант масс-спектрометрического анализа предусматривает использование электротермического испарителя типа «графитовая печь» для ввода проб в масс-спектрометр (ЭТИ-ИСП-МС метод).

Использование электротермического испарителя для ввода пробы в плазму, несмотря на большую длительность анализа, имеет ряд принципиальных преимуществ по сравнению с методами пневматического распыления [2, 3]:

- возможность использования для анализа растворов с концентрацией основы больше, чем 1 г/л;
- возможность проводить разделение матричных и анализируемых элементов за счет их фракционирования при испарении пробы;
- эффективность переноса пробы в горелку масс-спектрометра значительно выше по сравнению с пневматической распылительной системой.

Несмотря на то, что электротермическое испарение пробы в сочетании с последующим вводом паров пробы в источник индуктивно связанной плазмы широко используется для определения бора в различных объектах (высокочистых реактивах, природных и сточных водах, металлах) [4,5,6], сведения об использовании этого метода для анализа урановых материалов отсутствуют. Основная проблема при использовании электротермического испарителя состоит в том, что материал кюветы испарителя - графит способен образовывать карбиды (B_4C) с бором при температурах выше 1300°C. Вероятность образования карбидов зависит, в основном, от температуры, до которой нагревается графитовая печь, состава анализируемой пробы и качества поверхности графитовой кюветы. Эффект образования карбидов может сделать невозможным определение бора в графитовой кювете, поскольку температура разложения карбида бора ($\approx 3500^\circ C$) значительно превышает температуру, которую выдерживает графит с пиролитическим покрытием ($\approx 2650^\circ C$).

Прямое определение бора в гидролизованном гексафториде урана

Возможность прямого определения ряда элементов в гидролизованном гексафториде урана нами уже рассматривалась ранее в работе [7]. Показано, что при анализе урансодержащих растворов наблюдаются сильные матричные влияния. При содержании урана свыше 10 мг/л он оказывает подавляющее влияние на аналитические сигналы определяемых элементов. Эффект подавления связан с большой атомной массой урана, так как объемный заряд, формируемый в данном случае "тяжелыми" ионами матрицы, снижает эффективность переноса ионов аналита. Подавление аналитических сигналов в присутствии урана проявляется, прежде всего,

для легких элементов, таких как В, Li, Na, К, Mg, Be, что связано с низкой эффективностью переноса "легких" ионов в присутствии "тяжелой" матрицы. Для легких элементов, таких как Li и Be, наблюдается 5-кратное подавление аналитических сигналов.

Бор относится к числу легких элементов (масса изотопов бора 10 и 11 а.е.м.), поэтому необходимо учитывать столь сильный эффект подавления, вводя уран в растворы для калибровки.

Для выяснения принципиальной возможности прямого определения бора в гексафториде урана методом ИСП-МС на основе особо чистого гексафторида урана были приготовлены растворы, содержащие расчетные количества борной кислоты. Концентрация бора в растворах составила 0,5; 1; 5; 10 мкг/г урана при значении массовой доли урана 200 г/л.

Приготовленные растворы были проанализированы на масс-спектрометре «ELAN 6000» после разбавления 1% азотной кислотой до значений массовой доли урана в растворе равной 1 г/л. Полученные значения аналитических сигналов (скоростей счета) были использованы для построения градуировочного графика. Градуировочный график представлен на рис. 1.

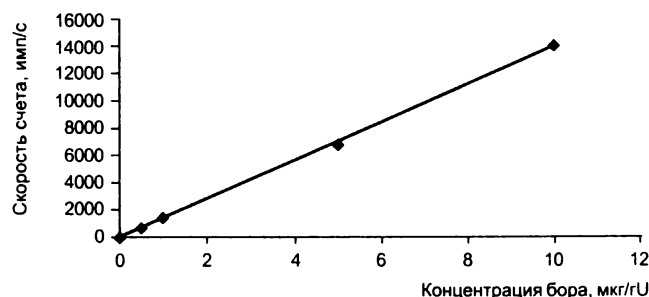


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала от концентрации бора в растворе гидролизата ($C_u = 1 \text{ г/л}$)

При выполнении измерений использовались следующие параметры работы масс-спектрометра «ELAN-6000», являющиеся стандартными для многоэлементного анализа:

- Мощность ВЧ генератора – 1050 Вт;
- Напряжение на ионной линзе – 3,8 В;
- Расход распыляющего газа – 0,81 л/мин;
- Время измерения на каждой массе (Dwell Time) – 300 мс.

Результат измерений вычислялся по сумме скорости счета двух изотопов бора (B^{10} ; B^{11}).

Оценку пределов обнаружения проводили по результатам ($n=10$) анализа «фоновых» проб. Для приготовления «фоновых» проб гидролизанный гексафторид урана разбавляли 1% азотной кислотой до содержания урана 1 г/л. Содержание

бора в исходном гексафториде урана по данным масс-спектрометрического анализа газовой фазы составляющего менее $1 \cdot 10^{-6}\%$.

Предел обнаружения для прямого определения бора в растворе гидролизованного гексафторида урана, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил $C_{MIN} = 0,3$ мкг/г урана, погрешность определения бора на уровне его содержания 1 мкг/г урана составляет 11 %. Результаты, полученные нами, хорошо согласуются с данными, опубликованными в литературе [8,9]. Например, предел обнаружения бора в растворах уранилнитрата, рассчитанный по 4 σ критерию [8], составил 0,68 мкг/г урана,

погрешность определения содержания бора на уровне 1,4 мкг/г урана составляет 10 %. В отчетах лаборатории фирмы «PERKIN-ELMER» [9,10] приводятся данные по пределам обнаружения ряда элементов в урансодержащих растворах. Для бора предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ критерию, составил 0,12 мкг/г урана. Полученные расчетные значения C_{MIN} достаточны для определения содержания бора гексафториде урана, согласно требованиям стандартов ASTM, и сравнимы с пределами обнаружения традиционных спектральных методик, чьи характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики спектральных методов определения бора в гексафториде урана

Методика	Предел обнаружения, мкг/г урана	Относительное среднеквадратическое отклонение результатов анализа, %	Время, затрачиваемое на анализ партии из пяти проб, ч
Спектральный метод с фотографической регистрацией	0,3	14	7
Спектральный метод с регистрацией на МАЭС	0,2	11	5

В то же время, если перед разработчиками стоит задача определения низких уровней содержания только одного элемента, то, возможно, применив нестандартные условия работы масс-спектрометра существенно увеличить чувствительности анализа.

Бор - элемент третьей группы периодической системы Менделеева, обладающий двумя изотопами с массами 10 и 11 а.е.м. Природное содержание изотопов составляет 19,9 и 80,1 % соответственно. С целью повышения уровня аналитического сигнала предложено проводить определение по сумме двух изотопов бора. Бор обладает высоким потенциалом ионизации (8,3 эВ) и его степень ионизации в индуктивно-связанной плазме при стандартных условиях составляет 58 %. Повышение температуры индуктивно-связанной плазмы способствует увеличению эффективности ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации. Для достижения более высокой температуры плазмы увеличивают мощность ВЧ генератора. По мере увеличения мощности ВЧ генератора наблюдался рост аналитического сигнала бора. Оптимальное значение мощности плазмы 1400 Вт, более значительное увеличение мощности генератора приводит к его нестабильной работе и снижению точности анализа.

Изменение мощности плазмы потребовало

проведения оптимизации скорости потока распыляющего газа и напряжения на ионной линзе. Оптимальное значение скорости потока распыляющего газа и напряжения на ионной линзе составили соответственно 1,05 л/мин и 6,1 В.

Переход от стандартных условий работы масс-спектрометра к условиям «крепкой» плазмы позволил в 3-5 раз увеличить аналитический сигнал бора. Предел обнаружения бора в результате применения нестандартных условий работы масс-спектрометра с ИСП, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил 0,1 мкг/г урана.

Серьезной проблемой при масс-спектрометрическом анализе растворов с высоким солевым фоном (напомним, что содержание урана в анализируемых растворах 1 г/л) является изменение аналитических сигналов элементов во времени (дрейф) вследствие отложений солей на пробоотборном и скиммер конусе. Дрейф сигналов приводит к необходимости постоянного контроля за градуировочным графиком и частой перекалибровки прибора. Снижение чувствительности масс-спектрометра при этом может достигать столь больших размеров, что требует остановки масс-спектрометра и чистки конусов. Скомпенсировать дрейф аналитических сигналов можно при использовании элемента внутреннего стандарта (ЭВС). Элемент внутреннего стандарта вво-

дится в равных количествах в анализируемые растворы, и, при изменении уровня аналитического сигнала, производимого им, корректируются все результаты анализа. Требования, предъявляемые к элементу внутреннего стандарта следующие:

- должен полностью отражать поведение определяемого элемента (должен обладать близкой массой и потенциалом ионизации);
- быть достаточно нераспространенным эле-

ментом (риск лабораторного загрязнения должен сводиться к минимуму);

- должен быть свободным от спектральных наложений и не создавать помех для определяемого элемента.

Полностью отвечает этим требованиям Ве, масса 9 а.е.м., потенциал ионизации 9,3 эВ, который и был принят нами в качестве ЭВС.

Характеристики разработанной методики определения бора представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значение характеристики относительной погрешности и ее составляющих методики определения В в ГФУ

Диапазон массовых долей бора, % относительно содержания урана	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности (границы интервала в котором погрешность находится с заданной вероятностью), δ , %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы интервала в котором систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью), δ_c , %
От $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-4}$ включительно	13	6	3
От $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ включительно	9	5	2
От $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ включительно	9	4	2

Исследование возможности определения бора в гидролизованном гексафториде урана с использованием электротермического испарителя типа «графитовая печь»

Использование электротермического испарителя позволяет заметно повысить чувствительность масс-спектрометрического определения бора вследствие повышения эффективности ввода проб и возможности применения для анализа более концентрированных растворов урана.

Для ввода пробы в горелку ИСП масс-спектрометра нами применялся электротермический испаритель Sola ETV фирмы «FINNIGAN MAT».

Процедура определения бора в гексафториде урана предусматривала проведение следующих операций:

- ввод аликвоты анализируемого раствора в графитовую печь при помощи микропипетки;
- высушивание раствора до сухого остатка;
- испарение пробы с одновременным определением бора при помощи масс-спектрометра;
- отжиг графитовой печи для удаления остатков урана.

Было исследовано влияние условий работы электротермического испарителя на величину аналитического сигнала бора при его определении в гидролизате.

К основным параметрам, влияющим на величину аналитических сигналов определяемых элементов, при использовании метода термического испарения для ввода проб в масс-спектрометр можно отнести: температуру испарения раствора пробы, скорость нагрева графитовой печи, скорость протока газа-носителя (аргона).

Исследование зависимостей аналитических сигналов от параметров работы электротермического испарителя проводили с использованием модельных растворов, приготовленных на основе гидролизованного гексафторида урана с введением расчетных количеств борной кислоты. Концентрация бора в исходных растворах гидролизованного гексафторида урана составила 0, 1; 1; 5 мкг/г урана при содержании урана в растворе 200 г/л. Непосредственно перед измерениями проводили разбавление исходных растворов 1% раствором азотной кислоты до содержания урана 10 г/л. Применение для определения бора менее концентрированных растворов снижает чувствительность метода. В то же время использование растворов с более высокой концентрацией урана (100 г/л) приводит к увеличению продолжительности стадии отжига, снижению срока службы графитовых трубок и усилению эффектов памяти.

В течение стадии испарения регистрировали

изменение скорости счета ионов бора. Величину аналитических сигналов бора определяли по высоте пика сигнала. Определение сигнала бора по площади пика не производилось, поскольку работа масс-спектрометра и электротермического испарителя не была синхронизирована, вследствие применения приборов разных фирм. Регистрация сигналов бора по площади пика в данном случае могла быть более предпочтительна из-за изменения формы сигнала по мере износа графитовой печи. На рис. 2, 3 представлены сигналы бора, полученные при анализе раствора гидролизованного гексафторида урана ($C_B = 0,1$ мкг/г урана; $C_U = 10$ г/л) в начальный период эксплуатации графитовой кюветы и после 15 измерительных циклов.

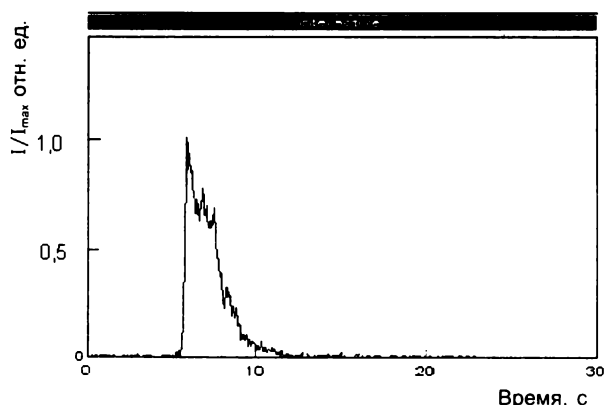


Рис. 2. Аналитический сигнал бора (I/I_{\max}) при анализе раствора гидролизата ($C_B = 0,1$ мкг/г урана; $C_U = 10$ г/л) в начальный период эксплуатации графитовой кюветы

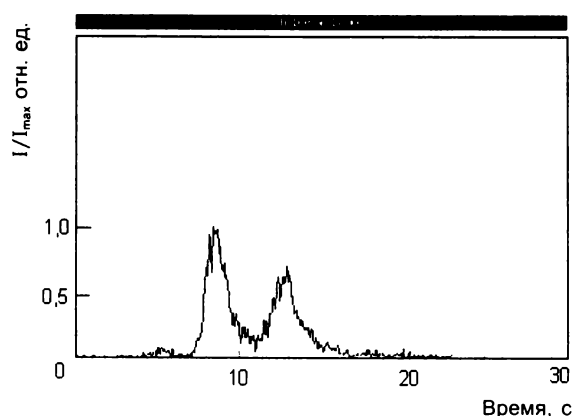


Рис. 3. Аналитический сигнал бора (I/I_{\max}) при анализе раствора гидролизата ($C_B = 0,1$ мкг/г урана; $C_U = 10$ г/л) после 15 измерительных циклов

Причина изменения формы сигнала бора, возможно, состоит в том, что вследствие разрушения слоя пиролитического графита происходит впитывание раствора ГФУ в графит. В этом случае испарение бора может проходить как с парами пробы, расположенной на поверхности графитовой кюветы, так и из поверхностного слоя графита. В начальный период эксплуатации кюветы преимуще-

ственное значение имеет процесс испарения с парами пробы, затем, по мере разрушения слоя пиролитического графита, увеличивается значение второго процесса. Кроме того, при разрушении слоя пиролитического графита увеличивается вероятность карбидообразования. Формирование второго пика при регистрации аналитического сигнала бора может происходить вследствие конвективного переноса частиц карбида бора в горелку масс-спектрометра. Зависимости величины аналитических сигналов от параметров работы электротермического испарителя представлены на рис. 4, 5, 6.

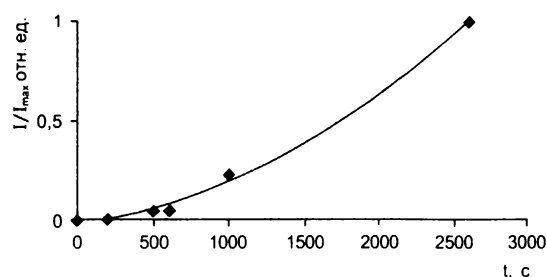


Рис. 4. Зависимость отношения I/I_{\max} от температуры испарения (t) в графитовой кювете

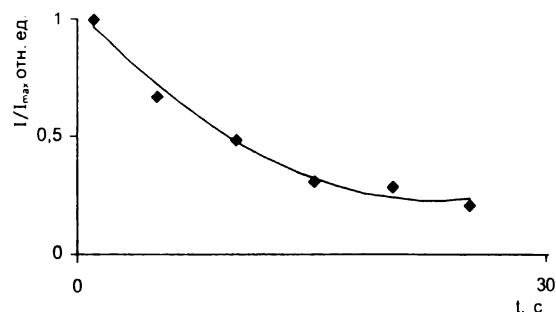


Рис. 5. Зависимость отношения I/I_{\max} от времени разогрева (t) графитовой кюветы

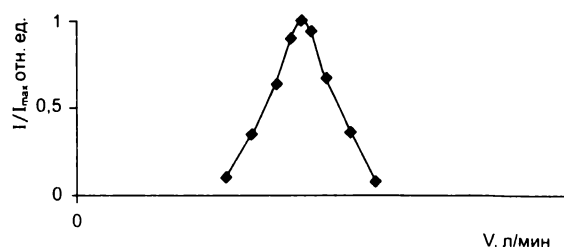


Рис. 6. Зависимость отношения I/I_{\max} от скорости протока (V) газа носителя (аргона)

Результаты анализа модельных растворов с содержанием бора 0,1; 1,0; 5,0 мкг/г урана были использованы для построения градуировочного графика для определения бора в гидролизованном гексафториде урана методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с электротермическим испарением пробы (ЭТИ-ИСП-МС). Измерения проводились при выбранных оптимальных параметрах работы электротермического испарителя. Вид градуировочного графика представлен на рис. 7.

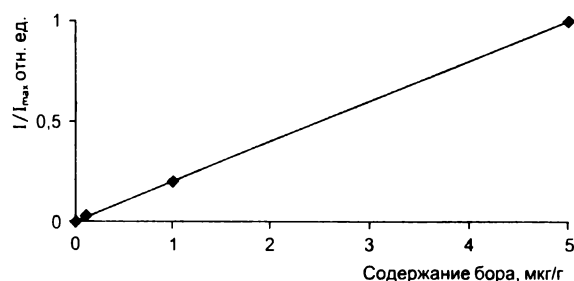


Рис.7. Зависимость отношения I/I_{\max} от концентрации бора при анализе раствора гидролизата методом ЭТИ-ИСП-МС

Аналитический сигнал бора, полученный при анализе раствора гидролизованного гексафторида урана ($C_B = 10$ мкг/л; $C_U = 10$ г/л), в сравнении с сигналом, полученным от водного раствора бора ($C_B = 10$ мкг/л, 1 % HNO_3), представлен на рис.8.

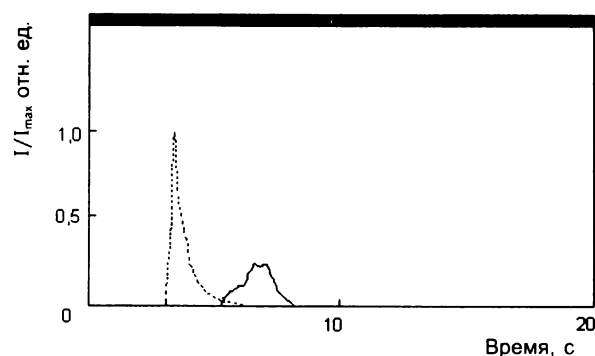


Рис.8. Аналитический сигнал бора (I/I_{\max}) при анализе раствора гидролизованного гексафторида урана ($C_B = 10$ мкг/л; $C_U = 10$ г/л) и водного раствора бора ($C_B = 10$ мкг/л, 1 % HNO_3) методом ЭТИ-ИСП-МС

Высота пика сигнала бора при анализе водного раствора бора ($C_B = 10$ мкг/л) в 4 раза больше, чем при анализе раствора гидролизованного гексафторида, в то время как площади сигналов примерно равны. Смещение пиков (на рис.8) наблюдается вследствие несинхронизированной работы электротермического испарителя и масс-спектрометра.

Оценку пределов обнаружения ЭТИ-ИСП-МС метода проводили по результатам анализа «фоновых» проб. Непосредственно перед измерениями проводили разбавление гидролизата, чистого по бору, 1% раствором азотной кислоты до содержания урана 10 г/л. Определение концентрации бора, соответствующей величине максимальной скорости счета ионов при анализе «фоновых» проб, производилось по градуировочному графику (см.рис.6). Предел обнаружения бора в гидролизате методом ЭТИ-ИСП-МС, рассчитанный по 3σ критерию, составил $C_{MIN} = 0,026$ мкг/г урана. Относительное среднее квадратическое отклоне-

ние результатов определения бора в гидролизованном гексафториде урана ($C_B = 0,1$ мкг/г урана) не превышает 20%.

Достигнутые значения предела обнаружения являются достаточными для того, чтобы определять чрезвычайно низкие содержания бора в гексафториде урана, которые значительно ниже требований стандартов ASTM. Предложенный метод определения бора в гидролизованном гексафториде урана существенно превосходит по достигаемым пределам обнаружения прямой ИСП-МС метод определения бора в гидролизате и используемый в настоящее время метод фракционной дистилляции.

Результаты

В ходе проделанной работы исследованы два варианта методики определения бора в растворах гидролизованного гексафторида урана: прямой анализ урансодержащих растворов и применение электротермического испарителя для ввода проб в плазму ВЧ разряда. Для методики прямого определения бора подобраны оптимальные условия работы масс-спектрометра с ИСП. Пределы обнаружения бора составили 0,3 мкг/г урана для стандартных условий анализа (подходящих для многоэлементных определений) и 0,1 мкг/г урана для условий одноэлементного определения бора.

В случае использования электротермического испарителя для ввода проб, достигаемый предел обнаружения бора значительно ниже, чем при прямом определении, и составляет 0,026 мкг/г урана. Для этого варианта определения бора в гексафториде урана исследовано влияние параметров работы электротермического испарителя: температуры, скорости нагрева кюветы, расхода аргона, на величину аналитического сигнала бора. Показано, что оптимальными условиями испарения бора из гидролизата являются:

- температура графитовой кюветы -2600°C ;
- время нагрева 1 сек;
- расход аргона – 0,45 л/мин.

Этот метод может быть с успехом применен для определения бора в особо чистых урановых материалах, используемых в качестве основы для изготовления стандартных образцов.

Предложенные методы с успехом могут быть применены для определения бора и в других урановых материалах (оксидов урана, тетрафторида урана) при условии, что при переводе проб в раствор будут предприняты меры для предотвращения потерь бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немодрук А.А., Маноле Б.А. Аналитическая химия. Т.1 Аналитическая химия бора и его соединений. М.: ВИНТИ, 1973. 253 с.
2. Vollkopf U. Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry / U.Vollkopf, M.Paul, E.R.Denoyer // Fresenius. J. Anal. Chem. 1992. V.342. P.917.
3. Beres S. The Benefits of Electro-thermal Vaporization for minimizing interferences in ICP-MS / S.Beres, R.Thomas, E.Denoyer // Spectroscopy. 1994. V.9, №1 (January). P.20.
4. Pozebon D. Determinacao De B, Mo, e U Por ETV-ICP-MS / D.Pozebon, V.L.Dressier, A.Curtius // ICP Information Newsletter. 1998. № 4. P.323.
5. Yoshikawa H. Determination of boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with an electrothermal vaporization method / H.Yoshikawa, Y.Funabiki // ICP Information Newsletter. 1992. № 5. P.281.
6. Molinero A.L. Volatilization of methyl borate in iron matrix – determination of boron in steel by ICP atomic emission spectrometry / A.L.Molinero, A.Ferrer, I.R.Castillo, // Talanta. 1993. V.40, № 9. P.1397.
7. Сапрыгин А.В. Исследование влияния мешающих факторов при определении примесей в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.В.Сапрыгин, В.М.Голик., С.А.Трепачев, Т.А.Кисель // Аналитика и контроль. 2003, Т.4. №7. С.340-348.
8. Leprovost P. Impurity Assay in Reprocessing Uranyl Nitrate / P.Leprovost, R.Schott, A.Vian // Application of Plasma Source Mass Spectrometry II/ Royal Society of Chemistry. 1993. P.213-221.
9. Denoyer E.R. Determination of Trace Elements in Uranium: Practical Benefits of a New ICP-MS Leans System / E.R.Denoyer, M.D.Jacques, E.Deb-rah, S.D.Tanner // Atomic Spectroscopy. 1995. January/February.
10. Eric R.Denoyer. An advanced ICP-MS instrument // American Laboratory. 1995. February.

* * * * *

BORON DETERMINATION IN URANIUM HEXAFLUORIDE WITH THE USE OF "ELAN-6000" MASS SPECTROMETER

S.A.Trepachev, V.M.Golik, T.I.Kisel'

The work offers two variants to determine boron in solutions of uranium hydrolyzed hexafluoride: the direct analysis of uranium-containing solutions and the use of electrothermal evaporator to put sample into high frequency charge plasma. The optimal conditions of ICP mass-spectrometer operation were selected for the method of boron direct determination. The evaluation of boron determination limits in uranium solutions was provided.